

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-333596

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-146879

(22)出願日 平成5年(1993)5月25日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 吉村 精司

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

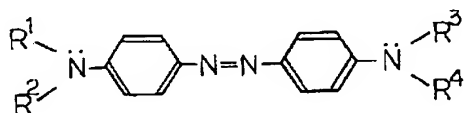
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解質電池

(57)【要約】

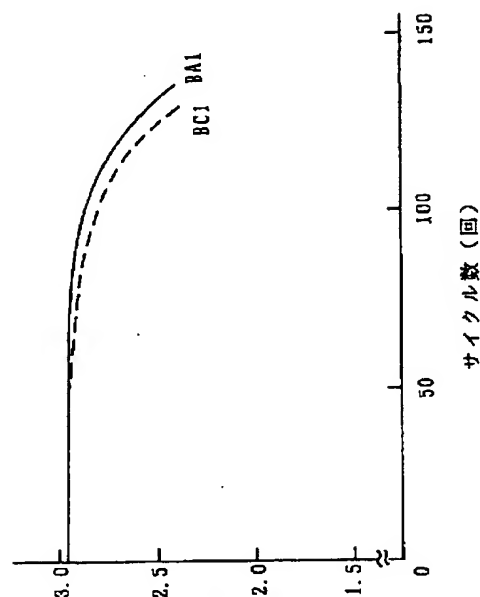
【構成】金属リチウム又はリチウムを吸蔵放出可能な物質を負極材料とする負極と、正極と、非水系電解質とを備えた非水系電解質電池において、前記非水系電解質に下記化1で表されるアゾ化合物が添加されてなる。

【化1】



(但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各独立して、水素原子又は炭化水素基である。)

【効果】非水系電解質にアゾ化合物が添加されているので、非水系電解質の分解劣化が起こりにくく、このため保存特性、サイクル特性等の電池特性に優れる。



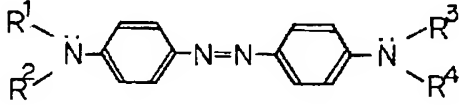
(A) 正極材料と負極材料

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属リチウム又はリチウムを吸蔵放出可能な物質を負極材料とする負極と、正極と、非水系電解質とを備えた非水系電解質電池において、前記非水系電解質に下記化1で表されるアゾ化合物が添加されていることを特徴とする非水系電解質電池。

## 【化1】



(但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は各独立して、水素原子又は炭化水素基である。)

【請求項2】 前記アゾ化合物が、4, 4'-テトラメチルジアミノアゾベンゼン、4, 4'-テトラエチルジアミノアゾベンゼン、4, 4'-テトラプロピルジアミノアゾベンゼン、4, 4'-テトラブチルジアミノアゾベンゼン及び4, 4'-テトラフェニルジアミノアゾベンゼンよりなる群から選ばれた少なくとも一種のアゾベンゼン誘導体である請求項1記載の非水系電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水系電解質電池に係わり、詳しくは正極側における非水系電解質中の溶媒の分解劣化に起因する、保存特性、サイクル特性などの低下を防止することを目的とした当該非水系電解質の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、リチウム電池等の非水系電解質電池が、ニッケル・カドミウム電池の如き含水電解液を使用した電池と異なり、水の分解電圧を考慮する必要がないため通常3V以上の高電圧設計が可能であるなどの理由から、脚光を浴びつつある。

【0003】 而して、かかる高電圧型の非水系電解質電池の正極活性物質としては、一般にマンガ、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブなどの金属の酸化物又はこれらの金属を二種以上含有する複合酸化物が使用されている。

【0004】 しかしながら、上記金属酸化物又は複合酸化物は、非水系電解質と反応し易く、このため電池を保存している間に非水系電解質中の溶媒が分解し、その分解生成物(重合物など)が電極上に付着し、その結果保存後の電池の内部抵抗(内部インピーダンス)が上昇して放電特性が低下したり、二次電池の場合には、さらにサイクル特性が低下したりするという問題があった。因みに、このような溶媒の分解反応は、正極が高電位である充電時に顕著に起こる。

【0005】 ところで、上述の溶媒の分解反応を抑制して保存特性やサイクル特性の向上を図る試みは従来にお

2

いても行われており、例えばテトラヒドロフラン(THF)、1, 3-ジオキソラン(DOL)等の環状エーテルの水素原子の一部をアルキル基などで置換して安定化させ、分解劣化し難くする試みが提案されている(J. L. Goldman, R. M. Mank, J. H. Young and V. R. Koc h: J. Electrochem. Soc., 127, 1461(1980))。

【0006】 しかしながら、このような環状エーテルのアルキル化による改質によっても、非水系電解質を十分に安定化させることは難しく、高電位の正極側における非水系電解質の分解反応を有効に抑制するには至っていないのが実情である。特に、二次電池の場合、過充電時に、正極上で炭酸ガスなどの発生を伴った溶媒の分解反応が急激に進行し、電池特性が著しく低下するという問題が指摘されていた。

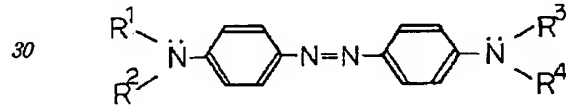
【0007】 本発明は、上述の問題を解決するべく考えられたものであって、その目的とするところは、保存特性、サイクル特性等の電池特性に優れた非水系電解質電池を提供するにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明に係る非水系電解質電池(以下、「本発明電池」と称する。)は、金属リチウム又はリチウムを吸蔵放出可能な物質を負極材料とする負極と、正極と、非水系電解質とを備えた非水系電解質電池において、前記非水系電解質に下記化2で表されるアゾ化合物が添加されてなる。

## 【0009】

## 【化2】



【0010】 但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は各独立して、水素原子又は炭化水素基である。

【0011】 本発明におけるアゾ化合物の具体例としては、4, 4'-テトラメチルジアミノアゾベンゼン、4, 4'-テトラエチルジアミノアゾベンゼン、4, 4'-テトラプロピルジアミノアゾベンゼン、4, 4'-テトラブチルジアミノアゾベンゼン及び4, 4'-テトラフェニルジアミノアゾベンゼンが挙げられる。これらのアゾ化合物は、一種単独を添加してもよく、必要に応じて二種以上を併用して添加してもよい。

【0012】 本発明におけるアゾ化合物は、その酸化電位が電池の充電電圧よりも貴であり、且つ、非水系電解質の分解電圧よりも卑である物質でなければならない。酸化電位が充電電圧より低いと充電不能となり、また非水系電解質の分解電圧よりも貴であると非水系電解質の分解を抑制することができなくなるからである。

【0013】 アゾ化合物の非水系電解質中への添加割合は、電池内の非水系電解質の総量によっても若干異なる

3

が、有意な添加効果を挙げる上で通常 $1 \times 10^{-3}$ モル／リットル以上添加する必要がある。0.01～1モル／リットルの範囲で添加することが好ましい。添加割合が0.01モル／リットル未満の場合は添加効果が十分に発現されず、また1モル／リットルを越えた場合は電解質の量が相対的に減少することに起因して電導度が低下したり、過剰のアゾ化合物が正極又は負極と徐々に反応することに起因して保存特性やサイクル特性が低下したりする傾向があるからである。

【0014】本発明においては、負極材料として金属リチウム又はリチウムを吸蔵放出可能な物質が使用される。リチウムを吸蔵放出可能な物質としては、リチウム合金や、黒鉛、コークス等の炭素材料が例示されるが、リチウムの吸蔵放出量（容量）が多い点で黒鉛が特に好ましい。

【0015】本発明における正極材料（活物質）としては、例えば、3V以上の電池電圧を有する非水系電解質電池において従来使用されている、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブなどの金属の酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  など）又はこれらの金属を二種以上含有する複合酸化物（ $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ （但し、 $0 < x < 1$ ）など）が挙げられる。

【0016】本発明の効果は、電位が高く非水系電解質の分解劣化を誘起し易い高電位型の正極材料を使用した場合に顕著に発現されるが、正極活物質への添加剤として使用されるアゾ化合物は、過充電時の非水系電解質の分解劣化を抑制する機能も有するので、本発明における正極材料は常態時（保存時又は通常の充電時）において3V以上の高電位を示す上述した材料に必ずしも限定されない。

【0017】本発明は、保存特性、サイクル特性等の電池特性に優れた非水系電解質電池を得るために非水系電解質にアゾ化合物を添加して分解劣化し難くした点に特徴を有する。それゆえ、非水系電解質などの電池を構成する他の部材については特に制限されず、非水系電解質電池用として従来使用され、或いは提案されている種々の材料を特に制限無く使用することが可能である。

4

\*【0018】例えば、非水系電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒が挙げられる。

【0019】また、非水系電解液の溶質としては、過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、テトラフルオロホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、ヘキサフルオロヒ酸リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウム（ $\text{LiSbF}_6$ ）が例示される。

【0020】なお、本発明における非水系電解質として、上述の液体電解質に代えて固体電解質を使用することも可能である。

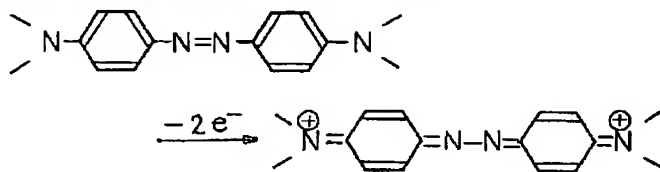
【0021】

【作用】本発明電池においては、非水系電解質に少なくとも一種のアゾ化合物が添加されているので、長期間保存したり過充電したりしても、正極活物質と非水系電解質との反応が起こり難く、非水系電解質が分解劣化し難い。この理由は、次のように推察される。

【0022】すなわち、アゾ化合物は分子中に共役二重結合を有するため分子の共鳴安定効果が高く、このため充電などにより正極電位が高くなると正極側で酸化されて、下記の化3に示すようにカチオン（陽イオン）を生成する。そして、このアゾ化合物の酸化電位が非水系電解質の酸化電位よりも卑であると、化3に示すアゾ化合物の酸化反応が非水系電解質の酸化反応に優先して起こる。換言すれば、アゾ化合物が犠牲（ダミー）となって酸化され非水系電解質中の溶媒の分解を抑制するのである。なお、アゾ化合物は酸化還元反応の可逆性に優れるため、生成したカチオンは非水系電解質中を拡散し、下記の化4に示すように負極側で還元されて、再びもとのアゾ化合物に戻り、正極側における酸化反応のダミーとして繰り返し利用される。

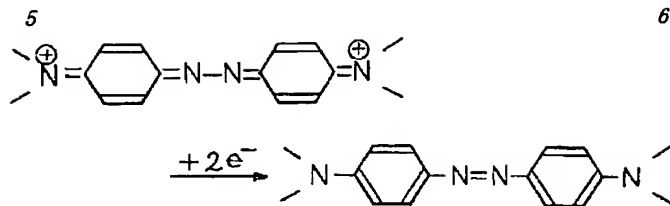
【0023】

【化3】



【0024】

【化4】



【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0026】（実施例1）扁平型の非水系電解質二次電池を作製した。

【0027】（正極）正極活物質として、二酸化マンガンを375°Cで加熱処理したものを使用し、これと、導電剤としてのカーボン粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを重量比85:10:5で混合し、次いでこの混合物を加圧成形した後、250°Cで加熱処理して円板状の正極を作製した。

【0028】（負極）リチウム圧延板を所定寸法に打ち抜いて円板状の負極を作製した。

【0029】（電解液）エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と1,2-ジメトキシエタン（DME）との体積比5:3:2の混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>）を1Mの割合で溶かした溶液に、さらに4,4'-テトラメチルジアミノアゾベンゼンを0.01モル/リットルの割合で添加して電解液を調製した。

【0030】（電池の作製）以上の正負両極及び電解液を用いて扁平型の本発明電池BA1（外径20mm、厚み2.5mm）を作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜（セラニーズ社製、商品名「セルガード」）を使用し、これに先の電解液を含ませた。

【0031】図1は作製した本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり、同図に示す本発明電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極1、2を互いに離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

【0032】正極1及び負極2は、電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正負両極缶4、5が形成する電池ケース内に収納されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0033】（実施例2）電解液の溶質として、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムに代えてヘキサフルオロリン酸リチウムを使用したこと以外は実施例1と同様

にして、本発明電池BA2を作製した。

【0034】（実施例3）電解液の溶媒として、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの体積比5:3:2の混合溶媒に代えて、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとエトキシメトキシエタン（EME）との体積比5:3:2の混合溶媒を使用したこと以外は実施例2と同様にして、本発明電池BA3を作製した。

【0035】（比較例1）電解液の調製において、4,4'-テトラメチルジアミノアゾベンゼンを添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC1を作製した。

【0036】（比較例2）電解液の溶質として、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムに代えてヘキサフルオロリン酸リチウムを使用したこと以外は比較例1と同様にして、比較電池BC2を作製した。

【0037】（比較例3）電解液の溶媒として、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの体積比5:3:2の混合溶媒に代えて、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとエトキシメトキシエタン（EME）との体積比5:3:2の混合溶媒を使用したこと以外は比較例2と同様にして、比較電池BC3を作製した。

【0038】〔サイクル特性〕常温（25°C）下、2mAで充電終止電圧3.5Vまで充電した後、2mAで4時間放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池のサイクル特性を調べた。なお、放電時間内に放電電圧が2.4Vに達した時点各電池の寿命と決め、その時点で充放電サイクル試験を終了した。結果を図2、図3及び図4に示す。

【0039】図2～図4は、各電池のサイクル特性を、縦軸に各サイクルにおける放電終止電圧（V）を、また横軸にサイクル数（回）をとって示したグラフであり、これらの図より、電解液に4,4'-テトラメチルジアミノアゾベンゼンを添加した本発明電池BA1～BA3は、それを添加しなかった比較電池BC1～BC3に比し、電解液の分解劣化が小さいためサイクル寿命が長く、サイクル特性に優れていることが分かる。

【0040】〔過充電特性〕本発明電池BA1及び比較電池BC2をそれぞれ10個づつ作製し、各電池の電池電圧を通常の充電終止電圧よりも高電圧である4Vに20日間保持し（過充電状態）、そのときの各電池の内部インピーダンス及び電池厚みの変化を調べた。結果を表1に示す。

【0041】

\* \* 【表1】

電池	内部インピーダンス ( $\Omega$ )		厚み (mm)	
	初期	20日後	初期	20日後
BA1	5~7	11~15	2.96~2.99	2.99~3.03
BC2	5~7	18~25	2.95~2.99	3.02~3.11

【0042】表1に示すように、本発明電池BA1は、比較電池BC2に比し、電解液の分解劣化が小さいため過充電状態での内部インピーダンスの上昇や電池厚みの増加が総じて小さく、信頼性が高いことが分かる。

【0043】（実施例4~7）4, 4'-テトラメチルジアミノアゾベンゼン0.01モル/リットルに代えて、4, 4'-テトラエチルジアミノアゾベンゼン、4, 4'-テトラプロピルジアミノアゾベンゼン、4, 4'-テトラブチルジアミノアゾベンゼン又は4, 4'-テトラフェニルジアミノアゾベンゼンを同割合で使用したこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA4~BA7を作製した。

【0044】〔サイクル特性〕先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池のサイクル特性を調べた。結果を図2~図4と同じ座標系のグラフである図5に示す。図中には、比較のために、先の比較電池BC1のサイクル特性も示してある。同図より、電解液にアゾ化合物が添加されている本発明電池BA4~BA7は、何も添加されていない比較電池BC1に比し、サイクル寿命が長く、サイクル特性に優れていることが分かる。

【0045】叙上の実施例では、本発明を扁平角型の非水系電解質電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、電池の形状は特に限定されず、円筒型、角型など種々の形状の非水系電解質電池に適用し得るものである。

【0046】また、上記実施例では、本発明を二次電池に適用する場合について説明したが、本発明電池は過充電状態での内部インピーダンスの上昇や電池厚みの増加

が小さいことから、本発明は過充電状態で保存されるメモリーバックアップ用の一次電池などにも好適に適用し得るものである。

【0047】

【発明の効果】本発明電池は、非水系電解質にアゾ化合物が添加されているので、非水系電解質の分解劣化が起こりにくく、このため保存特性、サイクル特性等の電池特性に優れるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】扁平型の非水系電解質電池（本発明電池BA1）の断面図である。

【図2】実施例で作製した本発明電池BA1及び比較電池BC1のサイクル特性を示したグラフである。

【図3】実施例で作製した本発明電池BA2及び比較電池BC2のサイクル特性を示したグラフである。

【図4】実施例で作製した本発明電池BA3及び比較電池BC3のサイクル特性を示したグラフである。

【図5】実施例で作製した本発明電池BA4~BA7及び比較電池BC1のサイクル特性を示したグラフである。

【符号の説明】

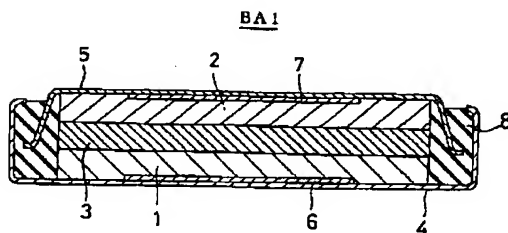
BA1 非水系電解質電池（本発明電池）

1 正極

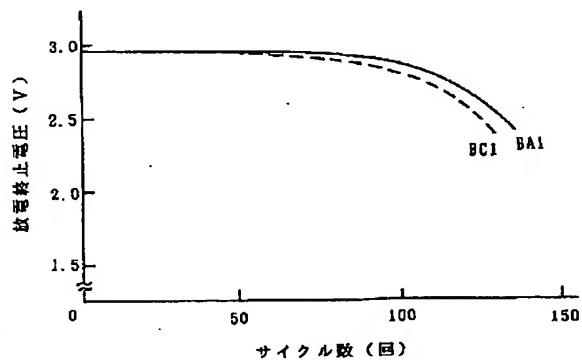
2 負極

3 セパレータ

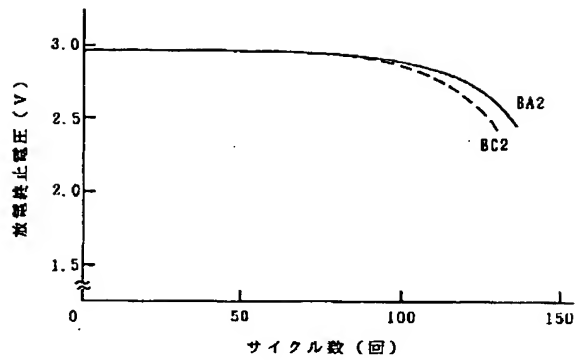
【図1】



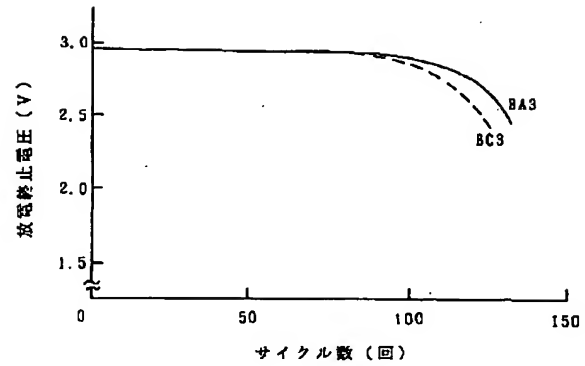
【図2】



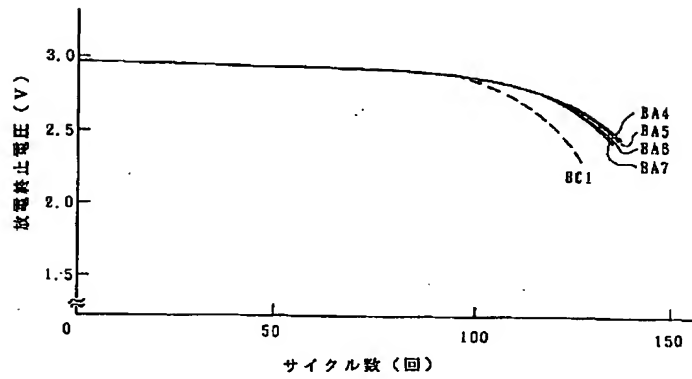
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 俊彦  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内